Paris 1972

AD 594

ORSAY
Série A
N° d'ordre
893

Sujet de la Thèse

ETUDE DE LA REACTIVITE DE DERIVES BICYCLO (3.1.0) HEXENIQUES

Article Principal

Sur la réduction par les hydrures métalliques de cétones cyclopropaniques désaturées : compétition et stéréochimie d'addition 1-2 et 1-4 sur des bicyclo (3.1.0) hexen-3 ones-2

par Georges CUEILLE

soutenue le 27 Janvier 1972 à l'UNIVERSITE PARIS-SUD, centre d'Orsay
devant la Commission d'Examen :

Mr. J. JULLIEN Président
Mr. M. BERTRAND
Mr. J.M. CONIA
Mme E. COHEN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° 55. — Sur la réduction par les hydrures métalliques de cétones cyclopropaniques désaturées : compétition et stéréochimie d'addition 1 — 2 et 1 — 4 sur des bicyclo[3.1.0] hexen-3 ones-2,

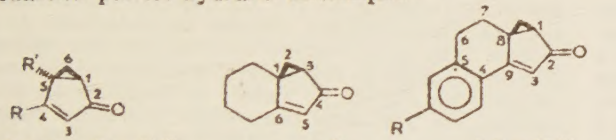
par Georges CUEILLE (*), Renée JULLIEN
avec la collaboration technique de Michelle DERIEUX.

(Laboratoire de chimie structurale organique, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay.)

(*Manuscrit reçu le* 22.6.71.)

Les additions concurrentes 1-2 et 1-4 d'hydrures métalliques ainsi que leur cours stérique sont discutés en fonction du rôle du solvant, de la nature de l'hydrure et des substituants en 4 dans une série de bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2. L'obtention de bicyclo(3.1.0)hexanones-2 de structure *trans* (H en 4 en *trans* du cyclopropane) aussi bien par addition 1-4 d'hydrures sur les bicyclo (3.1.0)hexèn-3 ones-2 que par hydrogénation catalytique des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 endo en milieu neutre est également décrite : cette dernière méthode a notamment permis la synthèse de la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 (90 % de jonction *trans*).

Nous avions obtenu (1) par hydrogénation catalytique de bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2, des bicyclo[3.1.0] hexanones-2 de structure *trans* (H_4 (**) en *trans* du cyclopropane). L'intérêt de la méthylène-1,8 (méthoxy-4' benzo)4,5 hydrindanone-2 de structure *trans* (1) dans la synthèse totale de céto-16 stéroïdes, nous a incités à rechercher un accès plus stéréospécifique à ces structures. Dans ce but, nous avons voulu étudier le comportement des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 vis-à-vis de l'hydrogénation catalytique. Mais ces alcools étant peu connus, une étude préalable de la réduction par les hydrures métalliques des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 s'est avérée nécessaire. En effet à notre connaissance les seuls bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ols-2 connus ont été isolés soit par réactions photochimiques (2, 3, 4), soit par réduction de bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ones-2 elles-mêmes préparées par photochimie (5) ou à partir de substances naturelles (6). Ce passage par des réactions photochimiques limite les possibilités de substitution sur les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2. En utilisant une méthode de synthèse chimique précédemment décrite (7) il a été possible de préparer les huit bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ones-2 décrites ci-dessous et d'étudier leur réduction par les hydrures métalliques :



1 R = O R' = H (I)
2 R = Ø R' = CH_3 (I)
3 R = CH_3 R' = O
4 R = Ø R' = Ø
5 R = CH_3 R' = CH_3 (7)

6

7 R = H (I)
8 R = OCH_3 (I)

I. — Présentation générale des résultats.

Afin de dégager les facteurs susceptibles d'orienter les réductions des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 par les hydrures métalliques, nous avons utilisé deux agents de réduction différents : l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther et le borohydrure de sodium soit dans le méthanol aqueux, soit dans l'hexaméthylphosphotriamide (***) pur ou en présence d'eau, soit dans la pyridine pure. L'oxydation par le carbonate d'argent (8) des mélanges d'alcools bruts de réduction a permis de déterminer sans équivoque la nature des produits obtenus en conduisant soit aux bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 de départ (cas de l'addition 1-2) soit aux bicyclo[3.1.0]hexanones-2 (cas de l'addition 1-4) soit à un mélange des deux analysable en chromatographie phase gazeuse (cas d'addition 1-2 et 1-4 simultanées : schéma 1). L'identification et le dosage des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 isomères ont été réalisés sur les mélanges bruts par l'exploitation des signaux de résonance magnétique nucléaire dans la région de 4 à 6 ppm (*) (voir publication ultérieure (9) sur la discussion des spectres de RMN en fonction de la stéréochimie).

Les résultats obtenus, résumés dans le tableau I, ont suggéré l'analyse et les discussions suivantes.

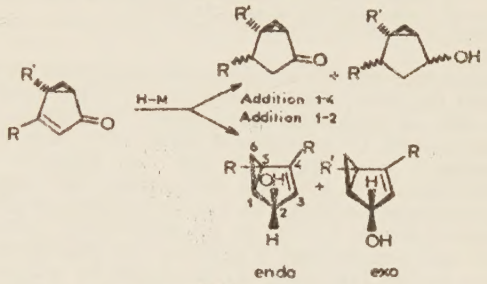


Schéma 1.

II. — Compétition des additions 1-2 et 1-4.

La littérature cite plusieurs exemples de réductions par les hydrures métalliques conduisant à des mélanges de produits formés par addition 1-2 et 1-4 (10*a*, *b*, *c*, *d*, 10*e* et références citées, 10*f* et références citées). En accord avec H.C. BROWN et H.M. HESS (10*d*) nous envisagerons la discussion de nos résultats en admettant un mécanisme ionique, type addition de MICHAEL non réversible (18*c*), pour l'addition cinétique d'hydrures en 1-4 avec possibilité de réduction ultérieure de l'énolate formé (10*d*) [qui dépendrait donc de la quantité d'hydrure utilisée (6)] (**). Nous apporterons d'ailleurs une très forte indi-

(*) Ce mémoire constitue une partie de la thèse de doctorat d'État (AO 5971 « à paraître » Archives originales du CNRS) que M. CUEILLE Georges doit soutenir en janvier 1972 à l'Université Paris-Sud, centre d'Orsay.

(**) Les hydrogènes sont désignés par le numéro du carbone qui les porte.

(***) Pour la suite de notre exposé nous utiliserons l'abréviation HMPT (14).

(*) Pour les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 isomères, provenant des cétones **3** et **6**, les signaux de RMN dans la région de 4 à 6 ppm sont difficilement exploitables, et le dosage a été précisé en passant aux acétates : effectivement les déplacements chimiques des signaux permettant le dosage et l'identification des isomères sont modifiés de telle façon que leur lecture devient plus aisée (9).

(**) Comme H. C. BROWN et H. M. HESS (10 *d*) nous avons contrôlé la stabilité des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 dans les conditions de nos réductions.

TABLEAU I

Pourcentages d'addition 1-2 et 1-4 obtenus dans la réduction des bicyclo(3.1.0)hexèn-3 ones-2 par les hydrures métalliques dans différents solvants.

		Bicyclo (3.1.0) hexèn-3 ones-2								
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9** (*b*)
$LiAlH_4$ / éther	Addition 1-2 (*a*) exo	60	63	50	66	63	66	60		33 (*b*)
	Addition 1-2 (*a*) endo	40	37	50	34	37	34	40		67 (*b*)
	Addition 1-4 (*d*)									
$NaBH_4$ / MeOH H_2O	Addition 1-2 (*a*) exo	30	32	33	40	45 (*c*) (*f*)		34	34	6 (*b*)
	Addition 1-2 (*a*) endo	70	68	67	60			66	66	
	Addition 1-4	(*d*)	(*d*)	(*d*)	(*d*)	55 (*c*)		(*d*)	(*d*)	94 (*b*)
$NaBH_4$ / HMPT H_2O	Addition 1-2 (*a*) exo	53	53				16(*f*)	60		
	Addition 1-2 (*a*) endo	45	46					40		
	Addition 1-4	47	47				84	0		
$NaBH_4$ / HMPT	Addition 1-2 (*a*) exo	~ 10								
	Addition 1-2 (*a*) endo									
	Addition 1-4	~ 90								
$NaBH_4$ / pyridine	Addition 1-2 (*a*) exo	19 (*e*)								
	Addition 1-2 (*a*) endo									
	Addition 1-4	81								

(*a*) Les séparations et les spectres de RMN des dérivés endo et exo sont décrits dans la partie expérimentale. Les attributions de structures liées aux caractéristiques spectrales (IR et RMN, Masse) seront discutées dans une publication suivante (9).
(*b*) Travaux de Wheeler et R. Chung (6) sur la réduction de l'umbellulone **9**. [Voir (9) pour une discussion sur les attributions.]
(*c*) Conditions de (6).
(*d*) Les proportions d'addition 1-4 sont de l'ordre de 2 %, sauf pour les cétones **7** et **8** où il n'a pas été caractérisé de produits saturés.
(*e*) L'alcool exo est majoritaire, l'isomère endo n'est pas en quantité suffisante pour être dosé.
(*f*) Isomères endo et exo non dosés.

cation en faveur de ce mécanisme dans la partie IV concernant la stéréochimie d'addition 1-4 (voir note en fin de p. 310. Ce mécanisme étant admis, les données de la littérature (10*d*, 11) notamment sur les réductions de la cyclopentèn-2 one, suggèrent que les facteurs favorisant l'ionisation des hydrures métalliques font augmenter les proportions d'addition en 4 sur les cétones α,β-éthyléniques. Ainsi l'emploi d'AlH_3 ou de $AlH(OCH_3)_2$ (11) conduit à un fort pourcentage d'addition 1-2 [ces deux hydrures non ionisés favorisant un intermédiaire à quatre centres préconisé pour cette addition (12)], alors que l'addition 1-4 prépondérante obtenue avec $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne peut être rattachée à la structure plus ionique de cet hydrure dans ce solvant (11). De même l'observation d'une moindre sélectivité des borohydrures (10*f*) vis-à-vis de $LiAlH_4$ peut être liée à la fois au caractère plus ionique des borohydrures (13) et aux solvants ionisants généralement utilisés avec ce réactif. L'examen de nos résultats (tableau I) montre en effet que la réduction par $LiAlH_4$ est spécifique vis-à-vis de l'addition 1-2 : nous retiendrons donc cette technique pour l'obtention des bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ols-2. Par contre, les résultats variables obtenus avec $NaBH_4$, plus ionique, sont susceptibles d'apporter des renseignements supplémentaires, d'une part sur l'effet de solvant, d'autre part sur l'effet des substituants des dérivés utilisés (notamment en β de l'énone). Nous développerons donc ci-dessous les résultats avec $NaBH_4$ en envisageant successivement :

a) Rôle du solvant.

Alors que la réduction par $NaBH_4$ dans le méthanol aqueux conduit exclusivement à l'addition 1-2 pour les cétones **1**, **2**, **3**, **4**, **7** et **8** [l'addition 1-4 n'apparaissant notablement que pour les cétones **5** et **9** (6)], la réduction effectuée par le même agent dans l'HMPT (à 6 % d'eau en volume) sur les cétones **1**, **2** et **5** conduit à un fort pourcentage d'addition 1-4. Ce pourcentage passe de 47 % à 90-95 % pour la cétone **1** dans HMPT pur. Ceci suggère que dans ce solvant l'ion borohydrure libre, plus nucléophile, attaquerait plus facilement un centre électrophile loin de l'oxygène, ce qui se traduit par une augmentation de l'addition en 1-4. On constate parallèlement un net ralentissement des vitesses de réduction. Il a été montré (16) que la vitesse de réduction des cétones par l'hydrure double de lithium et d'aluminium était accélérée en présence d'acide de Lewis, et diminuée en présence de base. On peut ainsi comprendre le très net ralentissement observé en utilisant l'HMPT comme solvant (8 jours à température ambiante pour la cétone **1**) : l'ion sodium (provenant du borohydrure de sodium), solvaté, ne pourrait donc plus se coordiner avec l'oxygène du carbonyle atténuant ainsi le caractère électrophile du carbone du carbonyle et entraînant une diminution de la vitesse d'addition du réactif en 1-2. Nos résultats expérimentaux suggèrent que l'addition en 1-4 serait relativement moins défavorisée : il suffit en effet d'introduire de l'eau dans le milieu (6 % en volume) pour accélérer la vitesse (3 jours à température ambiante pour la cétone **1**) mais également la proportion d'addition 1-2. La réduction de la cétone **1** par le borohydrure de sodium dans la pyridine (15) semble faire intervenir les mêmes facteurs (durée de la réaction : 7 jours) et favorise comme HMPT l'addition 1-4.

b) Rôle du substituant.

L'addition 1-4 pratiquement nulle (environ 2 %) dans la réduction des cétones **1**, **2**, **3**, **4**, **7** et **8** par $NaBH_4$ dans le méthanol aqueux peut paraître surprenante vis-à-vis de notre résultat sur la cétone **5** et du résultat de la littérature (6) sur la cétone **9** dans les mêmes conditions que sur la cétone **5**. Ross Johnson et Bruce Rickborn (10*e*) dans la réduction d'acroléines diversement substituées ont montré notamment que le remplacement d'un hydro-

gène en β du carbonyle de l'acroléine, par un méthyle, diminuait le pourcentage d'addition 1-4 observé dans les réductions aux hydrures métalliques et en particulier au borohydrure de sodium. Des résultats comparables (17), sur le rôle des substituants sont signalés par G. Bonavent, M. Causse, M. Guitard et R. Fraisse-Jullien dans l'addition en 1-4 de carbanions sur l'acrylate d'éthyle ou des acrylates diversement substitués. Il est remarqué de plus, dans ce travail, qu'un phényle en β inactive beaucoup plus l'acrylate qu'un méthyle dans la même position. Nous pouvons faire une remarque du même ordre en passant de la cétone **5** (55 % d'addition 1-4) à la cétone **2** (environ 2 %) dans la réduction au borohydrure de sodium (eau-méthanol). Les réductions de la cétone **6** (84 % d'addition 1-4) et des cétones **1** et **2** (47 % d'addition 1-4) dans l'HMPT à 6 % d'eau en volume vont dans le même sens : un reste de cycle inhibe beaucoup moins l'addition 1-4 qu'un phényle.

Suivant le mécanisme ionique retenu pour l'addition 1-4, il paraît prévisible que tout substituant susceptible de diminuer le caractère positif du carbone en β par effet inductif ou mésomère diminue les proportions d'addition en 1-4. Nos résultats sont en accord avec ces prévisions et montrent bien que l'effet mésomère du phényle est beaucoup plus décisif dans cette diminution que l'effet inductif du méthyle. Par conséquent si l'on maintient le phényle dans une position plus favorable à la conjugaison vis-à-vis du système énone on devrait observer une diminution encore plus importante de l'addition 1-4 : cet élément intervient de manière remarquable quand on passe de la cétone **2** (47 % d'addition 1-4) à la cétone rigide **7** (0 % d'addition 1-4) dans la réduction à $NaBH_4$ (HMPT à 6 % d'eau en volume).

Nous nous sommes préoccupés ici uniquement des substituants en β du carbonyle de l'énone : un résultat du tableau 1 appelle cependant une dernière remarque : la différence entre la cétone **5** et la cétone **9** (6) vis-à-vis de l'addition 1-4 dans la réduction au borohydrure de sodium dans le méthanol aqueux fait ressortir l'influence de la substitution en **1** pour la cétone **9**. Cette substitution en **1** est susceptible d'intervenir à la fois du point de vue stérique et électrique pour diminuer fortement l'addition 1-2.

En conclusion, l'essentiel qui se dégage de nos résultats est la supériorité de l'emploi de solvants protiques ionisants (eau-alcool) et surtout aprotiques dissociants (HMPT) pour favoriser l'addition 1-4 d'hydrures métalliques sur les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 et vraisemblablement sur les cétones α,β-éthyléniques en général. Le rôle de la pyridine avait déjà été nettement mis en évidence (15 et références citées) mais l'HMPT nous paraît d'un emploi plus aisé et bien que nous n'ayons qu'un élément de comparaison, semble être plus spécifique en faveur de l'addition 1-4, que la pyridine.

L'étude sur le rôle des substituants en β de l'énone permet de dégager une sélectivité d'addition 1-4 d'hydrure sur les cétones de type **6** et même de type **1** dans HMPT. Mais la cétone **7** met en évidence les limites d'application de cette méthode liées à la présence de substituants très fortement conjugués à l'énone. Devant ce résultat négatif, il n'a pas été jugé nécessaire de tenter cette réduction sur la cétone **8** plus conjuguée que la cétone **7**. Ainsi, l'accès à partir de la cétone **8** à des structures intermédiaires (1) dans la synthèse totale de céto-16 stéroïdes par cette voie paraît peu probable.

III. — Stéréochimie d'addition 1-2.

1) *Réduction des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2.*

Les première et deuxième lignes horizontales du tableau I montrent une addition d'hydrures non stéréospécifique avec des pourcentages de bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 isomères variables suivant l'hydrure utilisé. On ne dispose d'aucun élément structural vraiment décisif pour interpréter ces résultats malgré deux caractéristiques très nettes : 1° les études de dichroïsme circulaire de R.T. Gray et H.E. Smith (34) permettent d'attribuer avec une bonne approximation une structure coplanaire aux carbones 1, 2, 3, 4 et 5 des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2, le carbone méthylénique 6 étant en dehors de ce plan (nous retiendrons la même géométrie pour les alcools correspondants); 2° le cycle propanique encombre stériquement un des côtés du plan 1-2-3-4-5. La difficulté résulte de la connaissance partielle et imprécise sur la conjugaison du cyclopropane qu'il nous paraît raisonnable de faire intervenir dans les cétones envisagées ci-dessus. Ce rôle conjugatif du cyclopropane a en effet fait l'objet de nombreuses publications (19 et références citées, 20 à 31, 32 et références citées); la spectroscopie ultraviolette appliquée aux bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 a mis également en évidence un système de conjugaison propre à ces structures (33). En ce qui concerne le rôle électronique de ce cyclopropane conjugué dans la réactivité de nos cétones nous retiendrons l'interprétation de E. Toromanoff (18*a*, *b*) sur le cours stérique des réductions de bicyclo[4.1.0]heptanones-2 : « l'addition cinétique d'un ion hydrure (sur les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 dans notre cas) faisant intervenir un recouvrement maximum et continu des orbitales sera d'autant plus favorisé que de l'état initial à l'état final l'orbitale disponible du réactif restera parallèle au côté du cyclopropane le plus éloigné du carbone cétonique ». L'orientation ainsi retenue (approche de l'ion hydrure du côté du cyclopropane) est opposée à celle que suggère l'encombrement stérique du carbone en C_6, ce qui entraînera la nécessité d'interpréter nos résultats en fonction de la balance de deux effets contraires. (A noter que nous négligerons dans la suite de notre discussion sur la réduction des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 la double liaison. En effet celle-ci intervient vraisemblablement de manière symétrique et n'apparaît pas susceptible d'expliquer la formation privilégiée d'un isomère dans la réduction). Conformément à ce qui précède l'addition d'ion hydrure du côté du cyclopropane devrait donc être prépondérante, en absence de tout effet stérique, et conduire aux dérivés exo majoritaires. Nos résultats (*) du tableau I permettent de constater effectivement une prépondérance d'attaque de l'ion hydrure du côté du cyclopropane dans le cas de la réduction par $LiAlH_4$ (voir sur la première ligne horizontale du tableau I la prépondérance d'alcools exo — 60 à 66 % —; la seule exception concerne la réduction de la cétone **3** — mélange 50 : 50 d'alcools endo et exo —). Par contre c'est le contraire que l'on observe dans le cas de la réduction par le borohydrure de sodium dans le méthanol aqueux (alcool endo prépondérant à environ 60 %). Il semble nécessaire de faire intervenir ici des facteurs stériques plus importants qui seraient liés à la variation de grosseur du réactif consécutive à la solvatation introduite par le milieu méthanol-eau. En effet, si l'on considère les deux états de transition possibles lors de la réduction on constate que du point de vue stérique [envisagé en termes d'interactions de torsion et d'interactions stériques selon M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent (36)] l'attaque de l'ion hydrure du côté opposé au cyclopropane est favorisée et devrait conduire à l'alcool endo prépondérant, ce que l'on observe dans la réduction par le borohydrure de sodium dans le méthanol aqueux (voir 2e ligne horizontale du tableau I).

Pour vérifier le rôle des effets stériques liés à la solvatation du borohydrure de sodium dans le méthanol aqueux nous avons effectué la réduction d'une part dans HMPT

(*) Nous avons montré (35) que les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 étaient susceptibles de s'épimériser en milieu acide. Aussi le traitement des réactions n'a jamais été fait en milieu acide : les alcools obtenus correspondent donc bien aux produits initiaux de réduction.

à 6 % d'eau et HMPT pur, d'autre part dans la pyridine (15). L'emploi d'HMPT devrait en effet modifier les effets stériques par diminution de la solvatation de l'ion hydrure. Les résultats des 3e et 4e lignes horizontales du tableau I, montrent (sans se préoccuper de l'addition 1-4 précédemment discutée) que le pourcentage de bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ols-2 obtenus est de nouveau en faveur de l'isomère exo confirmant ainsi nos hypothèses précédentes. Dans la pyridine pour la cétone 1 (5e ligne horizontale du tableau I) le mélange d'alcools provenant de l'addition 1-2 montre une prépondérance encore plus importante de l'isomère exo (l'alcool endo n'est pas visible en RMN). Ce résultat peut s'expliquer si l'on admet, conformément à ce qui a été avancé par W. A. JACKSON et A. ZURQIYAH (15), que dans la pyridine seul l'ion borohydrure réagirait, alors que dans HMPT il n'est pas exclu que les ions alcoxyborohydrures plus sensibles aux effets stériques réagissent également. En conclusion, les résultats sur la stéréochimie de la réduction en 1-2 des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 font ressortir l'influence compétitive de facteurs électroniques et stériques dans l'état de transition. Le fait de modifier l'importance de l'un ou l'autre de ces facteurs en changeant l'hydrure métallique et le solvant permet en effet d'orienter l'évolution de la réaction vers la prédominance de l'un ou l'autre des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 isomères.

2) *Comparaison avec la réduction des bicyclo[3.1.0]hexanones-2.*

Pour compléter l'étude effectuée sur la réduction par les hydrures métalliques du carbonyle des bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ones-2 nous avons souhaité comparer les résultats obtenus avec ceux concernant la réduction des bicyclo [3.1.0] hexanones. M. HANACK et H. ALLMENDINGER (37) ont montré que la réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium de la bicyclo[3.1.0]hexanone-2 conduit à un mélange 91 : 9 de bicyclo[3.1.0]hexanols-2 endo et exo. Nous allons décrire quelques résultats complémentaires à partir de bicyclo[3.1.0]hexanones-2 diversement substituées que nous pouvions synthétiser à savoir : la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2 **12** (H_4 en *trans* du cyclopropane) (schéma 2) et la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 **17** (H_9 en *trans* du cyclopropane) (schéma 3). Dans ces deux cas la synthèse des bicyclo[3.1.0]hexanols-2 endo correspondants **11** et **15**, par hydrogénation catalytique en milieu neutre des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 endo (*) **10** et **14** a permis l'obtention par une voie différente de l'un des deux isomères attendus lors de la réduction par les hydrures métalliques des cétones **12** et **17**. L'identification de ces isomères était alors possible sans ambiguïté. De plus si la cétone **12** (H_4 en *trans* du cyclopropane) peut être obtenue pure par hydrogénation catalytique de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 (1), il n'en est pas de même pour la cétone **17** (H_9 en *trans* du cyclopropane) qui n'est préparée qu'à 75 % à côté de 25 % de l'autre isomère (H_9 en *cis* du cyclopropane) par hydrogénation catalytique de la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 one-2 **7** (1). Pour notre étude il était nécessaire d'utiliser le même isomère de jonction pour ne pas introduire d'autres facteurs susceptibles de modifier la stéréochimie d'addition en 1-2 d'hydrures. L'obtention du méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanol-2 endo **15** pur (H_9 en *trans* du cyclopropane) qui par oxydation conduit à la cétone **17** pure (schéma 3), a donc facilité et clarifié cette étude (voir schémas 2 et 3).

Pour ce qui concerne les résultats du schéma 2, la stéréochimie du phényle dans l'alcool **11** endo, obtenu par hydrogénation catalytique de l'alcool **10**, a été précisée après oxydation au carbonate d'argent (8) et ouverture

(*) L'hydrogénation catalytique en milieu neutre sur les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 exo, a été tentée mais conduit à des mélanges complexes de carbures et d'alcools.

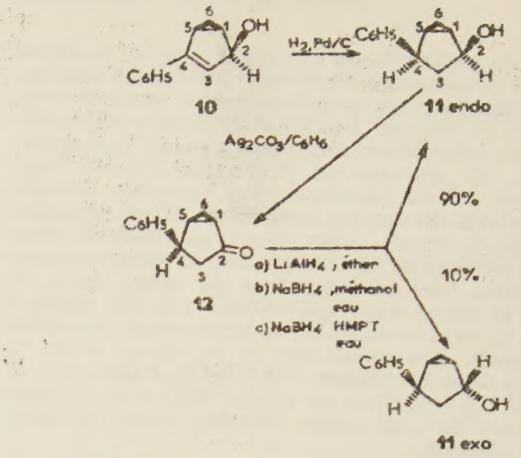


Schéma 2. — Synthèse et réduction par les hydrures métalliques (*a*, *b*, *c*) de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2 **12**.

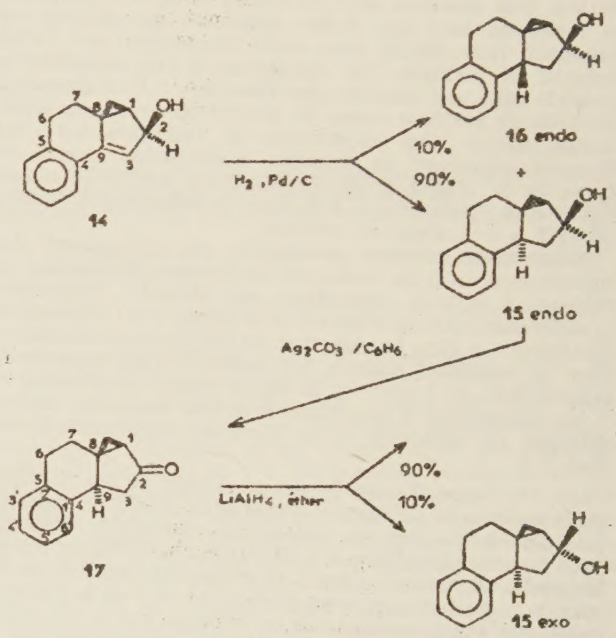


Schéma 3. — Synthèse et réduction par $LiAlH_4$ de la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 **17**.

par le lithium dans l'ammoniac liquide qui conduit à la méthyl-4 phényl-3 cyclopentanone isolée précédemment (1) (phényle en *cis* du méthyle). La réduction de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **12**, (H_4 en *trans* du cyclopropane) soit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther soit par le borohydrure de sodium dans le méthanol aqueux ou dans l'HMPT à 6 % d'eau conduit à un mélange 90 : 10 de bicyclo[3.1.0]hexanol-2 **11** endo et exo. (Ce dosage a été effectué par intégration en RMN des signaux méthyles des dérivés méthoxylés **13** endo et exo synthétisés (35) à partir du mélange 90 : 10 d'alcools **11** endo et exo. Le dérivé méthoxyle **13** endo pur a été préparé à partir de l'alcool endo **11**). De plus par oxydation au carbonate d'argent du mélange d'alcools **11** endo et exo, on obtient la cétone **12** prouvant que ces deux alcools sont bien épimères.

Pour ce qui concerne les résultats du schéma 3, l'hydrogénation catalytique en milieu neutre du méthylène-1,8

benzo-4,5 hydrindèn-3 ol-2 endo (*), **14**, conduit à un mélange 90 : 10 d'isomères de jonction *trans* et *cis* de méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanol-2 endo **15** et **16**. Le dosage des alcools **15** endo et **16** endo a été effectué par une oxydation au mélange sulfochromique suivie d'une ouverture par le lithium dans l'ammoniac liquide qui conduit aux méthyl-8 benzo-4,5 hydrindanones-2 *trans* et *cis* isolées précédemment (1) et dosées par intégration des signaux méthyles en RMN. (Le passage direct du mélange d'alcools **15** endo et **16** endo aux dérivés méthoxylés correspondants par une méthode précédemment décrite (35) et l'analyse en RMN par intégration des signaux méthyles des groupes méthoxy conduit aux mêmes proportions.) Le mélange d'alcools **15** endo et **16** endo laisse cristalliser dans l'éther de pétrole l'alcool **15** endo pur, qui, oxydé par le carbonate d'argent, fournit la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 (H_9 en *trans* du cyclopropane) **17** pure (**). La réduction de la cétone **17** par l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther donne un mélange 90 : 10 de méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanols-2 **15** endo et exo. Le dosage a été effectué par passage aux dérivés méthoxylés (35), le dérivé endo ayant été préparé pur à partir de l'alcool endo **15**. L'oxydation par le carbonate d'argent du mélange d'alcools **15** endo et exo conduit à la cétone **17** prouvant que ces deux alcools sont bien épimères.

Ainsi, nos résultats, en accord avec ceux reportés par M. Hanack et H. Allmendinger (37) montrent qu'on obtient par réduction du carbonyle des bicyclo[3.1.0] hexanones-2 par les hydrures métalliques, les alcools endo correspondants à environ 90 % quelle que soit la méthode et le dérivé utilisés.

En appliquant les hypothèses de E. Toromanoff (18*a*, *b*) comme nous l'avons fait pour les bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ones-2 à la réduction des bicyclo[3.1.0]hexanones-2 par les hydrures métalliques on devrait attendre, en absence de tout effet stérique, l'addition prépondérante d'ion hydrure du côté du cyclopropane et donc la formation prédominante du dérivé exo. Les résultats expérimentaux montrant exactement le contraire, l'intervention des effets stériques doit être envisagée comme déterminante pour expliquer la formation nettement privilégiée de l'isomère endo consécutive à l'approche du nucléophile du côté opposé au cyclopropane. Effectivement si l'on augmente la taille du cycle lié au cyclopropane on diminue les effets stériques à l'approche du nucléophile du côté du cyclopropane et on obtient à nouveau prépondérance d'alcools exo (38, 39, 40).

En conclusion, la comparaison entre les stéréochimies de réduction par les hydrures métalliques des bicyclo [3.1.0]hexèn-3 ones-2 et bicyclo[3.1.0]hexanones-2 montre pour ces dernières une nette prépondérance des effets stériques dans l'état de transition. L'examen des modèles de Dreiding représentant ces structures nous permet d'envisager d'une manière qualitative que le remplacement du carbone trigonal des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 par un carbone tétraédrique en α du carbonyle dans les bicyclo[3.1.0]hexanones-2 semble responsable de cette augmentation des facteurs stériques dans la réduction par les hydrures métalliques.

IV. — Stéréochimie d'addition 1-4 sur les bicyclo[3.1.0]hexen-3 ones-2.

Les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 conduisent le plus souvent par hydrogénation catalytique ou par réduction au lithium dans l'ammoniac liquide (1 et références citées) à des bicyclo[3.1.0]hexanones-2 à structure *trans* prépondérante (H_4 en *trans* du cyclopropane). Nous nous sommes proposés de déterminer si l'addition d'hydrogène en 4 en *trans* du cyclopropane était un phénomène commun à l'hydrogénation catalytique, à la réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide et à l'addition en 1-4 d'hydrures métalliques sur les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2. Dans ce but nous présentons nos résultats sur l'attribution de la stéréochimie des produits formés par addition d'hydrures en 1-4 sur les phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **1**, phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **2**, et tricyclo[4.4.0.0.^{1,3}]décèn-5 one-4, **6** (schémas 4, 5 et 6).

Les alcools obtenus par réduction de la cétone **1** (schéma 4) au borohydrure de sodium dans la pyridine sont oxydés par le carbonate d'argent. On obtient ainsi un mélange constitué de 19 % de phényl-4 bicyclo [3.1.0] hexèn-3 one-2 **1** à côté de 81 % de phényl-4 bicyclo [3.1.0]hexanone-2 **12**. La stéréochimie de cette dernière (H_4 en *trans* du cyclopropane) a été précisée après réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide qui conduit à la méthyl-4 phényl-3 cyclopentanone (phényle en *cis* du méthyle) déjà isolée précédemment (1). Ces résultats ont été confirmés par la transformation des mélanges d'alcools en éthers méthyliques (**) par une méthode précédemment décrite (35). L'analyse en résonance magnétique nucléaire des éthers obtenus par intégration des signaux méthyles des groupes méthoxy, conduit à 81 % d'un mélange 91 : 9 (*) de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexane **13** endo et exo, à côté de 19 % de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexène-3 **18** exo (il n'a pas été possible de caractériser dans le mélange l'éther **18** endo).

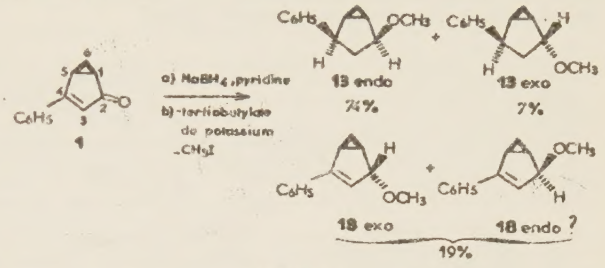


Schéma 4.

La réduction de la cétone **2** par le borohydrure de sodium (schéma 5) dans l'HMPT à 6 % d'eau (en volume) conduit à 53 % d'un mélange 54 : 46 de phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 **19** exo et endo à côté de 47 % d'un mélange de proportions non déterminées de phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanols-2, **20** endo et exo (schéma 5). L'oxydation de ce mélange d'alcools **19** et **20** par le carbonate d'argent donne 53 % de cétone initiale **2** à côté de 47 % de phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **21** (schéma 5). La stéréochimie de celle-ci (H_4 en *trans* du

(*) Cette hydrogénation a également été tentée sur le méthylène-1,8 (méthoxy-4' benzo)-4,5 hydrindèn-3 ol-2 endo mais conduit à un mélange de carbures et d'alcools non analysé.

(**) Ainsi cette méthode permet la synthèse de la cétone **17** pure. Malheureusement l'alcool **14** ne peut être obtenu qu'à 66 % à partir de la cétone **7**, ce qui diminue considérablement le rendement de cette synthèse.

(*) L'analyse complète de la stéréochimie des alcools saturés obtenus dans cette réduction nous paraît, sinon une preuve, du moins un excellent argument allant dans le sens d'une attaque préalable de l'hydrure en position 4. On obtient en effet les bicyclo [3.1.0]hexanols-2 endo et exo dans des proportions tout à fait analogues à celles obtenues dans la réduction par les hydrures de la bicyclo[3.1.0]hexanone-2 correspondante (voir III.2). Ceci est une indication pour montrer que les alcools saturés proviennent bien d'une réduction ultérieure de l'énolate formé par addition de l'ion hydrure en 4 conformément à ce que suggéraient H. C. Brown et H. M. Hess (10 *d*). Des résultats identiques sont obtenus en utilisant HMPT comme solvant. (Dans tous les cas un grand excès d'hydrure a été utilisé).

(**) L'éther méthylique **13** endo et un mélange 90 : 10 d'éthers méthyliques **13** endo et exo ont été obtenus dans la partie III.2. Les éthers méthyliques **18** exo et endo seront décrits par ailleurs (35).

cyclopropane) a été attribuée par comparaison avec un échantillon pur obtenu par hydrogénation catalytique de la cétone **2** (1) :

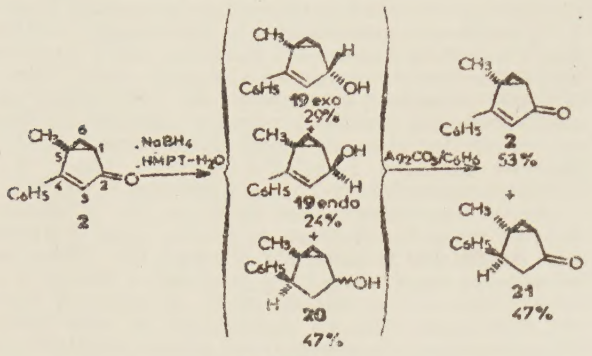


Schéma 5.

La cétone **6** réduite par le borohydrure de sodium (schéma 6) dans l'HMPT à 6 % d'eau en volume conduit à un mélange d'alcools saturés et insaturés. Par oxydation au carbonate d'argent ce mélange est transformé en 16 % de cétone initiale **6** à côté de 84 % d'un mélange 85 : 15 de tricyclo[4.4.0.0.^{1,3}]décanones-4 *trans* **22** et *cis* **23** (la cétone **22** a été précédemment isolée (41*a*, *c*). Les proportions des isomères de jonction **22** et **23** ont été précisées après réduction au lithium dans l'ammoniac liquide qui donne un mélange 85 : 15 de méthyl-8 hydrindanones-2 *trans* et *cis* [dosé par intégration des signaux méthyles en résonance magnétique nucléaire (41*c*)].

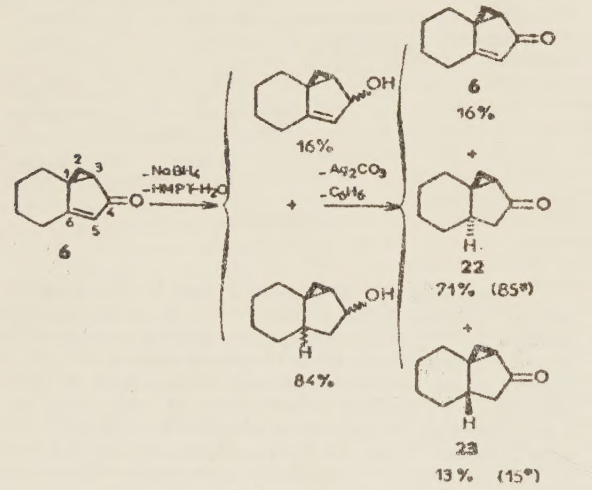


Schéma 6.

Ainsi *nos résultats* expérimentaux concernant les cétones **1**, **2** et **6** *montrent* que l'addition en 1-4 d'hydrures métalliques sur les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ones-2 conduit comme l'hydrogénation catalytique (34, 41*b*, 42) et la réduction au lithium dans l'ammoniac liquide (41*a*, 41*c*) à des bicyclo[3.1.0]hexanones-2 de structure *trans* prédominante ou exclusive (H_4 pour les cétones **1** et **2**, et H_6 pour la cétone **6** en *trans* du cyclopropane).

Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur J. JULLIEN pour les discussions au cours de ce travail, C. FREJAVILLE, J. CABARET, J. M. PECHINE et F. PEREZ pour les déterminations spectrales.

(*) Pourcentage ramené à 100 % d'addition 1-4.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres de RMN ont été mesurés sur un spectromètre Varian modèle A-60, les déplacements chimiques, δ, sont exprimés en Hz à $\pm$ 0,5 Hz après dilution infinie avec le TMS comme référence interne. Les spectres infrarouge ont été enregistrés en solution dans le tétrachlorure de carbone à l'aide d'un appareil spectrophotométrique Leitz-Wetzlar. Les fréquences carbonyle ont été enregistrées au réseau 150 l/mm et les fréquences hydroxyles au réseau 300 l/mm avec dans les deux cas référence aux pics d'absorption de l'eau. Les points de fusion, non corrigés, ont été répérés au microscope à platine chauffante Reichert. La chromatographie d'adsorption sur couche mince a été réalisée sur de l'alumine G ou GF Merck et de la silice HF 254 Merck. La chromatographie en phase gazeuse a été réalisée sur Aérograph A-90 P avec de l'hydrogène comme gaz vecteur (pression à l'entrée : 3 kg/cm², débit : 30 ml/mn).

I. — Synthèse des bicyclo[3.1.0]hexen-3 ones-2.

Elle se fait par action de la méthylvinylcétone sur les chlorocétones correspondantes suivant une méthode mise au point dans ce laboratoire (7).

Phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **1**.

1) *Acétyl-2 benzoylcyclopropane* (M = 188).

Dans un ballon de 500 à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on met 9,6 g d'hydrure de sodium à 50 % d'huile (0,2 mole) en suspension dans 100 cm³ d'HMPT distillé sur hydrure de calcium. On chauffe à 35 °C puis ajoute goutte à goutte une solution contenant 30,9 g de chloracétophénone (0,2 mole), 16,8 g de méthylvinylcétone (0,24 mole) dans 100 cm³ de benzène anhydre. Dès le début de l'addition la température monte à 45 °C. On arrête le chauffage puis continue l'addition en refroidissant progressivement jusqu'à 8-10 °C et termine l'addition à cette température. On laisse revenir à température ambiante. Après 1 h on décompose à froid avec en tout 500 cm³ d'eau. On extrait trois fois avec 100 cm³ de benzène, lave à l'eau et sèche sur sulfate de calcium. On distille l'huile obtenue sous un vide de 0,15 mmHg, on recueille 25,6 g (fraction distillant de 85 à 115 °C). Rdt = 60 %.

Le spectre de RMN confirme la structure. RMN : CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 474 Hz; cyclopropane 1 H : système complexe centré à 196 Hz; cyclopropane 1 H : système complexe centré à 254 Hz; méthyle 3 H : singulet à 141 Hz; cyclopropane 2 H : système complexe centré à 84 Hz.

Infrarouge : $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 675 cm^{-1} (C_3H_5 — CO), 1 707 cm^{-1} (CH_2 — CO).

2) *Phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2*, **1**, (M = 170).

Dans un ballon de 2 l à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote on met 1 l de méthanol, 20 g (0,11 mole) d'acétyl-2 benzoyl cyclopropane et 140 cm³ d'une solution de potasse à 45 %. On fait refluer 48 h sous azote puis laisse revenir à température ambiante. On neutralise par l'acide acétique, verse dans l'eau, extrait trois fois à l'éther, lave à l'eau, sèche sur sulfate de calcium et évapore le solvant. On obtient 15,8 g d'une huile jaune qui cristallise dans un mélange benzène-éther de pétrole pour donner un solide légèrement coloré en jaune. (F = 101-102 °C). Rdt = 89 %.

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne ucon polar 0,60 m à 125 °C ne montre qu'un seul pic de temps de rétention très peu différent de celui du produit de départ. Le spectre de RMN est conforme à la structure. *RMN :* CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 457 Hz; 1 H éthylénique : singulet large à 367 Hz; cyclopropane 1 H : système complexe centré à 170 Hz; cyclopropane 1 H : système complexe centré à 140 Hz; cyclopropane 2 H : système complexe centré à 92 Hz.

Analyse formule brute $C_{12}H_{10}O$:

Calc. % :	C 84,70	H 5,88	O 9,41
Tr. :	84,38	5,67	9,65.

Infrarouge : $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 705 cm^{-1}.
Ultraviolet : λ_{max} (C_2H_5OH) = 222 mμ (13 400), 301 mμ (14 900).
Spectre de masse : M^+ = 170, formule brute $C_{12}H_{10}O$.

Phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **2.**

1) *α-chloropropiophénone* (M = 178,5) :

Dans un ballon d'1 l muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un thermomètre on met 150 g de chlorure d'aluminium (1,12 mole) en suspension dans 200 cm³ de benzène anhydre. On ajoute goutte à goutte, sous agitation, 116 g de chlorure d'α-chloropropionyle (0,92 mole) en solution dans 200 cm³ de benzène anhydre. On laisse réagir à 25-30 °C et après l'addition on agite encore une heure. On verse alors dans la glace, extrait à l'éther et lave à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche les solutions éthérées sur sulfate de magnésium et évapore les solvants. On distille 143 g d'α-chloropropiophénone (Eb_{15} = 124-125 °C). Rdt = 91 %.

2) *Acétyl-2 benzoyl-1 méthyl-1 cyclopropane:* (M = 202).

Il est préparé par action de 16,80 g (0,24 mole) de méthylvinylcétone sur 33 g (0,2 mole) d'α-chloropropiophénone selon la technique précédemment écrite. On commence l'addition à 53 °C, monte à 60 °C, puis redescend progressivement à 35 °C pour finir l'addition à 12 °C. On laisse 3 h à température ambiante puis traite. On distille 12,60 g d'acétyl-2 benzoyl-1 méthyl-1 cyclopropane ($Eb_{0,2}$ = 100-120 °C). Rdt = 32 %.

En analyse en chromatographie phase gazeuse le produit obtenu donne deux pics dans le rapport 1 : 4. Par RMN on trouve un mélange de proportions 1 : 4 d'isomères *cis* et *trans* d'acétyl-2 benzoyl-1 méthyl-1 cyclopropane.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 681 cm⁻¹, 1 706 cm⁻¹.

RMN (CCl_4) : CH_3 — CO : deux singulets à 140 Hz (80 %) et 129 Hz (20 %); CH_3 sur le cyclopropane : un singulet à 83 Hz, le CH_3 de l'autre isomère n'a pas pu être attribué.

3) *Phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2,*2, (M = 184).

Dans un ballon d'1 l muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une arrivée d'azote on met 31,45 g (0,155 mole) d'acétyl-2 benzoyl-1 méthyl-1 cyclopropane en solution dans 25 cm³ d'alcool éthylique à 95° et 460 cm³ d'une solution de soude à 5 %. On fait refluer 4 h sous azote, refroidit à température ambiante, et neutralise avec 38,6 g d'acide acétique (0,65 mole). On extrait 4 fois avec 200 cm³ d'éther puis lave à l'eau, sèche sur sulfate de magnésium, évapore l'éther. On distille 18,70 g de phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 ($Eb_{0,25}$ = 115 °C). Rdt = 65 %.

Le produit obtenu est pur en chromatographie phase gazeuse.

La RMN confirme la structure. *RMN*, CCl_4-phényle 5 H : singulet large à 446 Hz; 1 H éthylénique : doublet fin à 337 Hz ($J_{app.}$ = 1,3 Hz); cyclopropane 1 H : faux quadruplet finement dédoublé ($J_{app.}$ = 1,3 Hz) centré à 114 Hz; méthyle 3 H : singulet fin à 88 Hz; cyclopropane 2 H : système complexe de 75 à 102 Hz.

Par découplage de spin on vérifie effectivement que le proton éthylénique à 337 Hz est couplé avec le proton cyclopropanique à 114 Hz.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 704 cm⁻¹.

Ultraviolet: $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ = 221 mμ (11 800), 244 mμ (7 000), 296,5 mμ (12 400).

Spectre de masse: M⁺ = 184, formule brute : $C_{12}H_{12}O$.

Phényl-5 méthyl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **3.**

Elle a été préparée à partir de la phényl-1 chloro-1 acétone selon (7). Les détails expérimentaux relatifs à cette synthèse seront publiés ultérieurement.

Diphényl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **4.**

1) *Acétyl-2 benzoyl-1 phényl-1 cyclopropane* (M = 264).

Il est préparé à partir de la phényl-1 chloro-1 acétophénone par la technique habituelle. On commence l'addition à 80 °C et la termine à 70 °C, on laisse ensuite réagir 3 h à cette température. Le résidu obtenu après traitement est distillé sous pression réduite. On obtient alors 6 g d'une huile visqueuse ($Eb_{0,2}$ = 165 °C) qui se solidifie par addition d'un mélange éther-éther de pétrole. Après filtration on obtient un solide (F brut = 55-85 °C) que l'on recristallise pour recueillir après plusieurs cristallisations 1,2 g d'un solide blanc (F = 116-117 °C). La RMN confirme la structure. *RMN:* CCl_4-phényle 10 H : système complexe centré à 447 Hz; cyclopropane 1 H : système complexe centré à 198 Hz : cyclopropane 1 H : système complexe centré à 146 Hz; méthyle 3 H : singulet à 120 Hz; cyclopropane 1 H : faux quadruplet centré à 82 Hz.

2) *Diphényl-4,5, bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2,* **4** (M = 246) :

Suivant la technique habituelle on cyclise 3,6 g (0,014 mole) d'acétyl-2 benzoyl-1 phényl-1 cyclopropane en solution dans 100 cm³ d'éthanol et 102 cm³ d'une solution de soude à 5 %. On laisse refluer 2 h. Après traitement on obtient 3,6 g d'huile visqueuse que l'on purifie par cristallisation dans un mélange éther-éther de pétrole. On isole ainsi 2,5 g d'un solide blanc (F = 124-125 °C). Rdt = 75 %.

Le spectre de RMN est conforme à la structure proposée. *RMN:* CCl_4-phényle 10 H : système complexe centré à 436 Hz : 1 H éthylénique : singulet large à 356 Hz; cyclopropane 3 H : système complexe centré à 128 Hz.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 705 cm⁻¹.

Spectre de masse: M⁺ = 246, formule brute : $C_{18}H_{14}O$.

Diméthyl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **5.**

Elle a été préparée à partir de la méthyl-1 chloro-1 acétone selon (7). Les détails expérimentaux relatifs à cette synthèse seront publiés ultérieurement.

Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]décèn-5 one-4, **6.**

Elle est préparée à partir de la chloro-2 cyclohexanone (même remarque que ci-dessus).

Méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 one-2, **7.**

1) *Chloro-2 tétralone-1* (M = 180,5) :

Elle a été synthétisée par chloration de l'α-tétralone selon la méthode décrite par Calvin, L. Stevens, J. J. Beereboom Jr et K. G. Rutherford (43).

2) *Acétyl-1 spiro[2,5]benzo-5,6 octanone-4* (M = 214).

Il est préparé suivant la technique habituelle par réaction de 7,4 g (0,105 mole) de méthylvinylcétone sur 15,8 g (0,087 mole) de chloro-2 tétralone-1. On débute la réaction à 30-35 °C et termine à — 5 °C, on laisse ensuite 1 h 30 à cette température. Après traitement on obtient 19 g d'un produit visqueux que l'on distille sous pression réduite pour recueillir 13,65 g d'une huile légèrement colorée en jaune ($Eb_{0,75}$ = 135-146 °C) qui cristallise dans un mélange éther-éther de pétrole pour donner un solide blanc (F = 28-30 °C). Rdt = 73 %.

La RMN est conforme à la structure proposée. *RMN:* CCl_4-phényle 4 H : système complexe centré à 455 Hz; méthyle 3 H : singulet fin à 136 Hz; cyclopropane 3 H et deux méthylènes 4 H : systèmes complexes de 80 Hz à 104 Hz, de 115 Hz à 140 Hz, de 145 Hz à 185 Hz.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 678 cm⁻¹, 1 703 cm⁻¹.

3) *Méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 one-2,* **7** (M = 196).

Suivant la technique habituelle on cyclise 8,4 g d'acétyl-1 spiro [2,5] octanone-4 (0,039 mole) dans 240 cm³ de méthanol et 47 cm³ d'une solution aqueuse de potasse à 45 % portés au reflux pendant 90 h. Après traitement on obtient 7,2 g d'une huile colorée en jaune. Rdt = 93 %.

Une cristallisation dans un mélange éther-benzène conduit à 5,45 g d'un solide légèrement jaune (F = 96-97 °C).

La RMN est conforme à la structure attendue. *RMN:* $CDCl_3$-phényle 4 H : système complexe centré à 450 Hz; 1 H éthylénique : singulet large à 358 Hz; cyclopropane 3 H et deux méthylènes 4 H : systèmes complexes de 75 Hz à 200 Hz.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 702 cm⁻¹.

Spectre de masse: M⁺ = 196, formule brute : $C_{14}H_{12}O$.

Méthylène-1,8 (méthoxy-4' benzo)-4,5 hydrindèn-3 one-2, **8.**

1) *Métaméthoxyphénylacétate d'éthyle* (M = 195 g) :

On met 50 g d'acide métaméthoxyphénylacétique Fluka (0,3 mole) dans un ballon à fond rond de 500. On ajoute successivement 50 g d'alcool éthylique absolu (1,1 mole), 125 cm³ de benzène anhydre et 40 g d'acide sulfurique concentré (en refroidissant). On fait refluer doucement une nuit. On verse le tout dans 3 à 4 volumes d'eau, sépare la couche benzénique et extrait les eaux mères avec 100 cm³ d'éther. Les phases organiques sont

réunies et lavées à l'eau puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 % jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, puis à l'eau jusqu'à neutralité. On évapore les solvants, ajoute du benzène et évapore à nouveau. Rdt = 98 %.

2) *Métaméthoxyphényléthanol* (M = 152) :

Dans un ballon de 2 l à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, et d'une ampoule à brome on met 200 cm³ d'éther anhydre et 13 g de $LiAlH_4$ (0,34 mole). A température ambiante on ajoute goutte à goutte en 2 h une solution de 61 g de métaméthoxyphénylacétate d'éthyle (0,31 mole) dans 500 cm³ d'éther anhydre. On laisse agiter une nuit puis chauffe au reflux de l'éther pendant 6 h. On refroidit dans un bain d'acétone et de carboglace puis décompose la réaction lentement avec 4 cm³ d'eau et 100 cm³ d'HCl concentré puis 300 cm³ d'eau. On décante la phase éthérée, extrait les eaux mères abondamment à l'éther, lave à l'eau, sèche sur sulfate de magnésium et évapore l'éther. Le résidu brut est distillé sous pression réduite, on recueille 44 g de métaméthoxyphényléthanol ($Eb_{0,2}$ = 114 °C). Rdt = 92 %.

3) *Bromure de métaméthoxyphényléthyle* (M = 215) :

Il est préparé à partir du métaméthoxyphényléthanol par la méthode de W. E. Bachmann et Donald G. Thomas (44) avec un rendement de 70 % ($Eb_{0,5}$ = 110 °C).

4) *Acide carboxy-2 métaméthoxyphényl-4 butyrique* (M = 238) :

(Il a été préparé par W. E. Bachmann et D. C. Thomas (44) selon une technique différente.)

a) carbéthoxy-2 métaméthoxyphényl-4 butyrate d'éthyle (M = 294) :

Dans un ballon de 500 muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un thermomètre on met 5 g d'hydrure de sodium à 50 % d'huile, lavé dans l'éther anhydre, (0,1 mole) en suspension dans 30 cm³ de benzène anhydre. On refroidit à 0 °C et ajoute 16,6 g de malonate d'éthyle (0,1 mole) dans 30 cm³ de benzène anhydre. On chauffe à 60 °C et ajoute rapidement 20 g (0,093 mole) de bromure de métaméthoxyphényléthyle en solution dans 50 cm³ d'HMPT distillé sur hydrure de calcium. On laisse 2 h à 60 °C, refroidit et neutralise par 6,3 g d'acide acétique pur. On verse dans 500 cm³ d'eau, sépare la couche benzénique et extrait les eaux mères au benzène. Les solutions benzéniques sont réunies, lavées trois fois avec 200 cm³ d'eau et séchées sur sulfate de calcium puis on évapore les solvants. Le résidu brut est distillé sous pression réduite, on recueille 21,6 g de carbéthoxy-2 métaméthoxyphényl-4 butyrate d'éthyle ($Eb_{0,45}$ = 145-160 °C). Le rendement est de 75 %.

b) On dissout 60,40 g de carbéthoxy-2 métaméthoxyphényl-4 butyrate d'éthyle (0,2 mole) dans 300 cm³ d'une solution de potasse (0,57 mole pour 200 cm³ d'eau). On agite une nuit à température ambiante et chauffe 1 h à 90 °C. On refroidit, extrait à l'éther en milieu basique pour éliminer l'huile. Les eaux sont acidifiées avec 120 cm³ d'acide sulfurique à 20 % et extraites à l'éther. On lave à l'eau puis sèche sur sulfate de calcium et évapore les solvants. L'huile obtenue est cristallisée dans un mélange éther-benzène. On obtient 42,9 g d'un solide blanc (F = 142-143 °C). Rdt = 89 %.

5) *Acide carboxy-2 chloro-2 métaméthoxyphényl-4 butyrique* (M = 272,5).

Dans un ballon de 250 muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome on met 10 g (0,04 mole) d'acide carboxy-2 métaméthoxyphényl-4 butyrique en solution dans 70 cm³ d'éther anhydre. On chauffe à 30 °C et ajoute goutte à goutte 6,75 g de chlorure de sulfuryle (0,05 mole). On laisse refluer 3 h, refroidit, verse dans l'eau, extrait à l'éther et lave à l'eau jusqu'à neutralité puis sèche sur sulfate de calcium. Après évaporation de l'éther on obtient 10,9 g d'un solide blanc (F = 108-110 °C). Rdt = 96 %.

6) *Acide chloro-2 métaméthoxyphényl-4 butyrique* (M = 228,5).

On chauffe 10,9 g (0,04 mole) d'acide carboxy-2 métaméthoxyphényl-4 butyrique à 110 °C sous vide pendant 2 h. On obtient 8,95 g d'une huile visqueuse. Rdt = 98 %.

7) *Chlorure de chloro-2 métaméthoxyphényl-4 butyrile* (M = 263).

Dans un ballon fond plat à deux tubulures on met 19 g de chlorure de thionyle (0,16 mole) et de la pierre ponce pilée. On ajoute quelques gouttes d'une solution de 16,2 g (0,07 mole) d'acide chloro-2 métaméthoxyphényl-4 butyrique dans 20 cm³ de benzène anhydre puis chauffe à 50 °C. Lorsque le dégagement d'HCl commence (bulles autour de la pierre ponce) on continue l'addition en maintenant la température entre 50 et 55 °C. L'addition dure 45 mn, on chauffe ensuite 30 mn à 55 °C et laisse la nuit à température ambiante. On reprend le chauffage jusqu'à ce que le dégagement d'HCl cesse (1 h). On évapore le benzène au Claisen et distille sous pression réduite. On recueille 12,25 g d'un liquide incolore ($Eb_{0,7}$ = 125-130 °C) Rdt = 72 %.

8) *Chloro-2 méthoxy-6 tétralone-1* (M = 210,5).

Dans un ballon de 250 à trois tubulures muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre on met 10,5 g de chlorure d'aluminium (0,08 mole) dans 45 cm³ de sulfure de carbone. On refroidit à 5 °C et ajoute goutte à goutte une solution de 8,20 g de chlorure de chloro-2 métaméthoxyphényl-4 butyrile (0,034 mole) dans 20 cm³ de sulfure de carbone. L'addition terminée on laisse 3 h à 5 °C puis décompose par la glace, décante la couche organique, extrait les eaux, à l'éther, réunit les phases organiques et lave trois fois à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de calcium et évapore le solvant. On récupère 6,60 g d'une huile légèrement colorée en jaune. Une distillation sous pression réduite donne 5,70 g ($Eb_{0,25}$ = 140-150 °C) d'une huile blanchâtre. Rdt = 80 %.

Cette huile cristallisée dans un mélange éther de pétrole-éther conduit à un solide blanc (F = 40-42 °C).

La RMN confirme la structure. *RMN*, CCl_4-phényle : 1 H à 474 Hz (doublet $J_{app.}$ = 9 Hz), 2 H massif centré à 403 Hz; 1 H de $CHCl_3$ faux quadruplet à 265 Hz; méthoxy, 3 H singulet fin à 229 Hz; 4 H massif de 130 à 205 Hz.

La SM indique que le produit obtenu est bien monochloré : $\frac{\text{pic } p+2}{\text{pic parent}} \sim \frac{1}{3}$.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 688 cm^{-1}.

9) *Acétyl-1 spiro[2,5](méthoxy-4' benzo)-4,5 octanone-4* (M=244) :

Il est préparé suivant la technique habituelle par réaction de 6 g de méthylvinylcétone (0,086 mole) sur 11,8 g de chloro-2 méthoxy-6 tétralone-1 (0,055 mole). On débute la réaction à température ambiante, la température monte à 28 °C, on refroidit à 26 °C et termine l'addition à 10 °C. On laisse revenir à température ambiante et agite ainsi pendant 1 h. Après traitement on obtient 13,64 g d'un solide jaune (F brut = 88-110 °C). Deux cristallisations dans l'éthanol amènent le point de fusion à 109-110 °C.

La RMN est conforme à la structure. *RMN:* $CDCl_3$-phényle 3 H : système complexe centré à 445 Hz; méthoxy 3 H : singulet fin à 232 Hz; méthyle 3 H : singulet fin à 138 Hz; cyclopropane 3 H et deux méthylènes 4 H : systèmes complexes de 160 Hz à 185 Hz, de 117 Hz à 142 Hz et de 80 Hz à 105 Hz.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 671, 1 703 cm^{-1}.

Spectre de masse: M^+ = 244, formule brute : $C_{15}H_{16}O_3$.

10) *Méthylène-1,8 (méthoxy-4' benzo)-4,5 hydrindèn-3 one-2*, 8, (M = 226) :

Suivant la technique habituelle 7 g d'acétyl-1 spiro [2,5] (méthoxy-4' benzo,)-4,5 octanone-4 (0,029 mole) sont cyclisés dans 840 cm³ de solution de potasse aqueuse à 5 %. On fait refluer 24 h sous azote. Après traitement on obtient 6 g d'une huile jaune. Une cristallisation dans un mélange éther-méthanol conduit à un solide légèrement jaune (F = 94-95 °C). Rdt = 92 %.

La RMN est conforme à la structure. *RMN*, $CDCl_3$-phényle 3 H : système complexe centré à 435 Hz; 1 H éthylénique : singulet large à 348 Hz; méthoxy 3 H : singulet fin à 232 Hz; cyclopropane 3 H et deux méthylènes 4 H : système complexe de 70 Hz à 195 Hz.

Infrarouge: $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 699 cm^{-1}.

Spectre de masse: M^+ = 226, formule brute : $C_{15}H_{14}O_3$.

II. — Réduction par les hydrures métalliques des bicyclo[3.1.0]hexen-3 ones-2.

1) *Méthode générale de réduction par* $LiAlH_4$ *dans l'éther:*

Dans un ballon de 500 muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant on dissout en agitant 0,01 mole de bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 dans 100 cm³ d'éther anhydre, puis additionne goutte à goutte à température ambiante 0,04 mole (1,52 g) de $LiAlH_4$ en solution dans 200 cm³ d'éther anhydre. On laisse réagir 30 mn puis porte au reflux 10 mn, refroidit dans un bain d'acétone et de carboglace pour décomposer lentement avec de l'eau. On extrait à l'éther, sèche sur carbonate de potassium et évapore l'éther. Les résidus bruts obtenus sont analysés en infrarouge puis par

chromatographie sur couche mince. Les pourcentages de bicyclo [3.1.0]hexèn-3 ols-2 endo et exo sont déterminés par RMN (9) à partir des signaux des protons portés par le carbone hydroxylé (H_2) et des protons éthyléniques (H_3).

2) *Méthode générale de réduction par $NaBH_4$ dans le méthanol aqueux:*

Dans un ballon de 2 l à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome on dissout 1 mole de $NaBH_4$ dans 500 cm³ d'eau, refroidit à 0 °C puis ajoute avec un goutte à goutte rapide en 1 h 30 une solution de 0,03 mole de bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2 dans 1 l de méthanol et 400 cm³ d'eau. On laisse la nuit sous agitation entre 0 et 5 °C. L'évolution de la réaction est suivie par infrarouge, lorsqu'il n'y a plus d'absorption carbonyle on extrait abondamment à l'éther puis lave à l'eau, sèche sur carbonate de potassium et évapore l'éther. Les résidus bruts obtenus sont analysés comme ci-dessus.

3) *Méthode générale d'oxydation par le carbonate d'argent:*

Dans un ballon à fond plat muni d'une ampoule à brome, d'un séparateur d'eau et d'un réfrigérant on met 610^{-3} équivalent de carbonate d'argent (*) préparé selon (8) en suspension dans 40 cm³ de benzène anhydre. On porte au reflux pour éliminer toutes traces d'humidité puis refroidit à température ambiante et ajoute 6.10^{-4} mole d'alcools à oxyder en solution dans 3 cm³ de benzène anhydre. On porte à nouveau au reflux du benzène, lorsque le carbonate d'argent est devenu noir on arrête le chauffage et laisse revenir à température ambiante. On filtre sur verre fritté et évapore le filtrat. On analyse le résidu obtenu par chromatographie phase gazeuse ou sur couche mince puis par RMN.

4) *Séparation des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2:*

La séparation des alcools endo et exo a été possible par chromatographie sur couche mince d'alumine G ou GF 254, ce qui est préférable, la majorité des produits à séparer absorbant en UV. La silice HF 254 ne s'est révélée utilisable que pour les alcools provenant de la cétone **4**, tous les autres se décomposant sur cet adsorbant. L'éluant utilisé contient en volume 75 % d'éther de pétrole et 25 % d'acétate d'éthyle (on a effectué deux élutions successives, parfois trois). L'efficacité de la séparation a été suivie par RMN après avoir repassé sur plaque analytique les différentes fractions pour vérifier leur pureté et l'absence de dégradation.

L'isomère exo est élué plus rapidement que l'isomère endo. Les alcools exo doivent être conservés au froid dans l'éther anhydre car ils se polymérisent très facilement. Les alcools endo purs sont stables, mais la présence de l'autre isomère facilite leur décomposition. Le CCl_4 utilisé pour faire les spectres de RMN ou d'IR doit être distillé sur potasse, sinon très rapidement les alcools endo et exo se dégradent (on a ainsi isolé des produits de dimérisation (35).

Dans presque tous les cas l'isomère endo est solide (il est alors facilement cristallisé dans des mélanges éther-éther de pétrole ou éther-benzène) et l'isomère exo est liquide, sauf pour *c* où les deux isomères sont liquides et pour *d* où les deux isomères sont solides, mais alors l'isomère endo fond plus haut que l'isomère exo.

		endo	*exo*
Phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ol-2	*a*	F = 99-101 °C	liquide
Phényl-4 méthyl-5 bicyclo [3.1.0]hexèn-3 ol-2	*b*	F = 96-98 °C	liquide
Méthyl-4 phényl-5 bicyclo [3.1.0]hexèn-3 ol-2	*c*	liquide	liquide
Diphényl-4,5 bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ol-2	*d*	F = 149-150 °C	F = 138-139 °C
Méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 ol-2	*e*	F = 129-130 °C	liquide
Méthylène-1,8 (méthoxy-4' benzo)-4,5 Hydrindèn-3 ol-2	*f*	F = 126-127 °C	isolé non pur

5) *Caractérisation des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 endo et exo:*

Les caractéristiques spectrales des bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 (RMN, IR, Masse) seront discutées en fonction de la stéréochimie dans une publication suivante (9). Nous décrivons cependant ci-dessous les spectres de RMN de ces isomères, notamment les signaux des protons éthyléniques (H_3) et de ceux portés par les carbones hydroxylés (H_2), qui permettent le dosage de chacun d'eux dans un mélange. (Pour la notation des protons voir Schéma 1; les protons sont désignés par le numéro du carbone qui le porte.)

(*) Cette quantité de carbonate d'argent (10 équivalents-g) est suffisante pour oxyder les bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2, par contre pour oxyder les alcools saturés correspondants il est nécessaire de multiplier par deux ou trois cette quantité.

— *Phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2:*

Endo: RMN, CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 438 Hz; H_3 : singulet large à 328 Hz; H_2 : doublet de doublet à 313 Hz ($^3J_{1-2} = 6,5$ Hz, $^3J_{2-3} = 2,5$ Hz); OH : variable suivant la concentration; cyclopropane 4 H : multiplet de 102 Hz à 126 Hz et multiplet centré à 46 Hz.

Exo: RMN, CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 441 Hz; H_3 : singulet large à 345 Hz; H_2 : triplet à 269 Hz (J app. = 2,7 Hz); OH : variable suivant la dilution; cyclopropane 4 H : multiplet de 50 à 80 Hz et de 15 Hz au TMS.

— *Phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2:*

Endo: RMN, CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 437 Hz; H_3 : singulet large à 315 Hz; H_2 : doublet de doublet à 311 Hz ($^3J_{1,2} = 6,5$ Hz, $^3J_{2,2} = 2,0$ Hz); OH : variable suivant la concentration; cyclopropane H_1 : multiplet centré à 88 Hz; méthyle 3 H : singulet fin à 78 Hz; cyclopropane $H_{endo}+H_{exo}$: système complexe centré à 50 Hz.

Exo: RMN, CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 438 Hz; H_3 : triplet mal résolu à 332 Hz ($^4J_{1-3} = 1,5$ Hz, $^3J_{2-3} = 2,0$ Hz); H_2 : doublet mal résolu à 262 Hz ($^3J_{2-3} = 2,0$ Hz); OH : variable suivant la concentration; cyclopropane H_1 : quadruplet finement dédoublé à 93 Hz ($^4J_{1-3} = 1,5$ Hz, $^3J_{1\text{-}exo} = 8,5$ Hz, $^3J_{1\text{-}endo} = 4,0$ Hz); méthyle 3 H : singulet fin à 31 Hz; cyclopropane H_{exo} : quadruplet à 61 Hz ($^3J_{1\text{-}exo} = 8,5$ Hz, $^3J_{exo.endo} = 4,0$ Hz); cyclopropane H_{endo} : triplet à 24 Hz ($^3J_{exo.endo} = 4,0$ Hz, $^3J_{1\text{-}exo} = 4,0$ Hz).

— *Méthyl-4 phényl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2:*

Endo RMN, CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 430 Hz; H_3 : multiplet mal résolu à 298 Hz ($^4J_{1,3} = 1,5$ Hz, $^3J_{2,3} = 2,0$ Hz, $^4J_{3,}CH_3 = 1,0$ Hz); H_2 : doublet de doublet mal résolu à 312 Hz ($^3J_{2,3} = 2,0$ Hz, $^3J_{1,2} = 6,5$ Hz, $^5J_{2,}CH_3 = 0,8$ Hz); OH : variable avec la concentration; méthyle 3 H : triplet à 94 Hz ($^4J_{3\text{-}CH_3} = 1,0$ Hz, $^5J_{2,CH_3} = 0,8$ Hz); cyclopropane H_1 : multiplet centré à 104 Hz ($^4J_{1-3} = 1,5$ Hz, $^3J_{1-2} = 6,5$ Hz, $^3J_{1\text{-}exo} = 8,5$ Hz, $^3J_{1\text{-}endo} = 4,0$ Hz); cyclopropane H_{exo} : quadruplet à 74 Hz ($^3J_{exo.endo} = 4,0$ Hz, $^3J_{1\text{-}exo} = 8,5$ Hz); cyclopropane H_{endo} : triplet à 62 Hz ($^3J_{endo.exo} = 4,0$ Hz, $^3J_{1\text{-}endo} = 4,0$ Hz).

Exo: RMN, CCl_4-phényle 5 H : système complexe centré à 431 Hz; H_3 : multiplet mal résolu à 314 Hz ($^3J_{2-3} = 2,0$ Hz, $^4J_{1-3} = 1,5$ Hz, $^4J_{3,CH_3} = 1,0$ Hz); H_2 : massif large à 258 Hz ($^3J_{2-3} = 2,0$ Hz, $^5J_{2,CH_3} = 0,8$ Hz); OH : variable avec la concentration; méthyle 3 H : triplet à 98 Hz ($^4J_{3,CH_3} = 1,0$ Hz, $^5J_{2,CH_3} = 0,8$ Hz); H_1 du cyclopropane : multiplet centré à 110 Hz ($^4J_{1-3} = 1,5$ Hz, $^3J_{1\text{-}exo} = 8,5$ Hz, $^3J_{1\text{-}endo} = 4,0$ Hz); cyclopropane H_{exo} : quadruplet centré à 83 Hz ($^3J_{1\text{-}exo} = 8,5$ Hz, $^3J_{exo.endo} = 4,0$ Hz); cyclopropane H_{endo} : triplet à 24 Hz ($^3J_{endo.exo} = 4,0$ Hz, $^3J_{1\text{-}endo} = 4,0$ Hz).

— *Diphényl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2:*

Endo: RMN, $CDCl_3$-phényle 10 H : système complexe centré à 432 Hz; H_3 : massif large à 342 Hz; H_2 : doublet de doublet mal résolu à 328 Hz ($^3J_{2-3} = 2,5$ Hz, $^3J_{1-3} = 5.0$ Hz); OH : variable avec la concentration ; cyclopropane $H_1 + H_{exo}$: système complexe centré à 108 Hz; cyclopropane H_{endo} : système complexe à 73 Hz.

Exo: RMN, $CDCl_3$-phényle 10 H : système complexe centré à 435 Hz; H_3 : massif large à 357 Hz; H_2 : doublet à 278 Hz ($^3J_{2-3} = 2,5$ Hz); OH : variable avec la concentration; cyclopropane $H_1 + H_{exo}$: système complexe centré à 116 Hz; cyclopropane H_{endo} : triplet à 46 Hz (J app. = 3,0 Hz).

— *Diméthyl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2:*

En raison de la faible quantité de produit de départ, il nous a été impossible de séparer totalement les deux isomères, nous n'avons réussi qu'à enrichir en l'un ou l'autre isomère les fractions récupérées. Nous donnons les signaux caractéristiques de ces structures, les signaux cyclopropaniques n'ont pas pu être attribués à l'un ou l'autre alcool.

Endo: RMN, CCl_4-méthyle en 4 : triplet à 102 Hz (Japp. = 1 Hz); méthyle en 5 : singulet fin à 72 Hz; ($H_3 + H_2$) : massifs superposés à 290 Hz.

Exo: RMN, CCl_4-méthyle en 4 : triplet à 107 Hz (J app. = 1 Hz); méthyle en 5 : singulet fin à 76 Hz; H_3 : singulet large à 302 Hz; H_2 : singulet large à 248 Hz.

— Méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 ols-2 (*).

Endo: RMN, CCl_4-phényle 1 H : système complexe centré à 450 Hz, 3 H système complexe centré à 426 Hz; H_3 : singulet large à 332 Hz; H_2 : doublet de doublet à 315 Hz ($^3J_{1-2}$ = 6,5 Hz, $^3J_{2-3}$ = 2,0 Hz); OH : variable avec la concentration; CH_2 benzylique : massif centré à 182 Hz; CH_2 en α du cyclopropane + H_1 du cyclopropane : système complexe de 80 Hz à 155 Hz; 2 H du méthylène du cyclopropane : système complexe centré à 35 Hz.

Exo: RMN, CCl_4-phényle 1 H : système complexe centré à 453 Hz, 3 H système complexe centré à 428 Hz; H_3 : singulet large à 349 Hz; H_2 : doublet à 269 Hz ($^3J_{2-3}$ = 2,0 Hz); OH : variable avec la concentration : CH_2 benzylique : massif large à 180 Hz; 1 H du CH_2 en α du cyclopropane : système complexe de 122 Hz à 152 Hz; cyclopopane H_1 : multiplet centré à 110 Hz ($^4J_{1-3}$ = 1,5 Hz, $^3J_{1-2}$ = 8,5 Hz, $^3J_{1-A}$ = 4,0 Hz); 1 H du CH_2 en α du cyclopropane : système complexe de 102 Hz à 65 Hz; cyclopropane $H_{(B)}$: quadruplet centré à 51 Hz ($^2J_{A-B}$ = 8,5 Hz, $^3J_{A-2}$ = 4,0 Hz); cyclopropane $H_{(A)}$: triplet à 11 Hz ($^2J_{A-B}$ = 4,0 Hz, $^3J_{1-A}$ = 4,0 Hz).

— Méthylène-1,8 (méthoxy-4' benzo)-4,5 hydrindèn-3 ol-2:

Endo: RMN, $CDCl_3$-phényle 3 H : système complexe de 454 à 397 Hz; H_3 : massif large à 326 Hz; H_2 : doublet de doublet à 319 Hz ($^3J_{2-3}$ = 2,0 Hz, $^3J_{1-2}$ = 6,5 Hz); méthoxy 3 H : singulet fin à 227 Hz; CH_2 benzylique : système complexe à 182 Hz; OH : variable avec la concentration; CH_2 en α du cyclopropane + H_1 du cyclopropane : système complexe de 149 à 70 Hz; 2 H du méthylène du cyclopropane : système complexe centré à 39 Hz.

Exo: Cet isomère n'a pas été étudié.

— Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]décèn-5 ols-4:

Nous ne donnons que les signaux caractéristiques des deux isomères.

Endo: RMN, CCl_4-H_3 : massif à ~ 287 Hz; H_4 : massif à ~ 300 Hz.

Exo: RMN, CCl_4-H_3 : massif à ~ 300 Hz; H_4 : massif à ~ 256 Hz.

δ) *Réductions par* $NaBH_4$:

Nous décrivons dans ce qui suit les réductions qui ont été plus particulièrement étudiées avec ce réactif.

α) Réduction de la diméthyl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2, **5**, *par* $NaBH_4$ *dans le méthanol en présence d'eau:*

On réduit 500 mg (4.10^{-3} mole) de cétone **5** par $NaBH_4$ selon (6). Le spectre IR du résidu obtenu après traitement ne présente plus d'absorption carbonyle. L'oxydation par le carbonate d'argent conduit à un mélange qui, analysé en chromatographie phase gazeuse sur colonne carbowax 600, 1,20 m à 105 °C, donne deux pics dans le rapport 55 : 45 caractérisés comme étant les diméthyl-4,5 bicyclo[3.1.0]hexanone-2 ($\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 729 cm^{-1}) et cétone initiale **5** ($\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 709 cm^{-1}).

b) Réduction des cétones **1**, **2**, **6** *et* **7** *par* $NaBH_4$ *dans HMPT à 6 % d'eau en volume:*

Méthode générale de réduction:

On dissout 4.10^{-3} mole de $NaBH_4$ dans 30 cm^3 d'HMPT et 5 cm^3 d'eau, on ajoute goutte à goutte une solution de 10^{-3} mole de bicyclo[3.1.0] hexèn-3 one-2 dans 50 cm^3 d'HMPT, puis laisse réagir sous agitation pendant un temps variable suivant la cétone. On verse dans l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur carbonate de potassium et analyse le résidu obtenu.

α) *Réduction de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2* **1**.

On fait réagir 200 mg ($1,2.10^{-3}$ mole) de cétone, **1**, 3 jours dans les conditions ci-dessus. Après traitement le résidu brut (qui ne présente plus en IR d'absorption carbonyle) est analysé en RMN. On caractérise ainsi dans le mélange les phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ols-2 endo et exo dans le rapport 45 : 55. L'oxydation au carbonate d'argent donne une huile jaune qui est analysée en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 0,60 m, 6 % à 125 °C. On trouve deux pics dans le rapport 53 : 47 qui sont caractérisés en RMN et IR comme étant la cétone initiale **1** ($\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 705 cm^{-1}) et la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **12**, décrite par ailleurs (1) et identique à celle obtenue pour la même réduction dans la pyridine (voir *d* pour la stéréochimie). *RMN*, CCl_4 : phényle 5 H : singulet large à 435 Hz; 1 H benzylique : multiplet centré à 225 Hz; 2 H méthyléniques et 3 H cyclopropaniques : système complexe de 50 à 150 Hz. *IR :* $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 737 cm^{-1}.

β) *Réduction de la phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2,* **2**:

On met à réagir 24 h, 400 mg de cétone **2** ($2,2.10^{-3}$ mole). Après traitement le résidu brut (qui ne présente plus en IR d'absorption carbonyle) est analysé en RMN, on trouve ainsi dans le mélange les phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 **19** endo et exo dans le rapport 46 : 54. Une oxydation prolongée par le carbonate d'argent (on oxyde en trois fois en utilisant en tout 40 g de carbonate d'argent) fournit une huile qui, analysée en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 0,60 m, 6 % à 115 °C donne deux pics dans le rapport 53 : 47. Après séparation sur plaque de silice HF 254 (éluant : éther de pétrole 82, acétate d'éthyle 18) ces deux pics sont caractérisés comme étant la cétone initiale **2** (2e pic) et la phényl-4 méthyl-5 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **21** (1er pic) (phényl en *cis* du cyclopropane) dont les caractéristiques spectrales sont identiques à celles d'un échantillon authentique (1). RMN, CCl_4 phényle 5 H : singulet large à 436 Hz; 1 H benzylique : faux triplet à 207 Hz; méthyle 3 H : singulet fin à 80 Hz; 2 H méthyléniques et 3 H cyclopropaniques : systèmes complexes de 50 à 105 Hz et de 137 à 145 Hz. IR : $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 734 cm^{-1}.

γ) *Réduction de la tricyclo[4.4.0.0.^{1,3}]décèn-5 one-4,* **6**.

On met à réagir 18 h, 800 mg de cétone **6** ($5,5.10^{-3}$ mole). Après traitement le résidu brut (qui ne présente plus en IR d'absorption carbonyle) est directement oxydé par le carbonate d'argent. L'huile obtenue analysée en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 1,20 m, 10 % à 95 °C donne deux pics dans le rapport 84 : 16. Le 2e pic est identifié par RMN comme étant la cétone initiale **6**. Le 1er pic (F brut = 40-45 °C, $\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 732 cm^{-1}) conduit après réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide (selon (41 *c*)) à un mélange 85 : 15 de méthyl-8 hydrindanone-2 *trans* ($\delta_{CH_3}^{CCl_4}$ = 55,0 Hz, $\delta_{CH_3}^{C_6H_6}$ = 33,5 Hz) et *cis* ($\delta_{CH_3}^{CCl_4}$ = 67,0 Hz, $\delta_{CH_3}^{C_6H_6}$ = 46,0 Hz) ($\nu_{CO}^{CCl_4}$ = 1 745 cm^{-1} pour le mélange des 2 isomères) dosé par intégration des signaux méthyles en RMN. Il est donc caractérisé comme étant un mélange 85 :15 de tricyclo[4.4.0.0.^{1,3}]décanone-4 *trans*, **22**, et *cis*, **23**. La cétone *trans* **22** a été isolée précédemment (41*a*, *c*).

δ) *Réduction de la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 one-2,* **7**.

On met à réagir 2 jours 200 mg de cétone **7** (10^{-3} mole). Après traitement le résidu obtenu (qui ne présente plus en IR d'absorption carbonyle) est caractérisé en RMN (CCl_4) comme étant un mélange 60 : 40 de méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 ols-2 exo et endo. L'oxydation de ce mélange par le carbonate d'argent conduit à la cétone initiale **7** pure à 95 % en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 0,60 m, 6 % à 160 °C.

*c) Réduction de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 one-2,*1, *dans HMPT pur.*

On agite 1,5 g de $NaBH_4$ (4.10^{-3} mole), 80 cm^3 d'HMPT et 200 mg de cétone **1** ($1,2.10^{-3}$ mole) à température ambiante pendant 8 jours. Après traitement le résidu brut (qui ne présente plus en IR d'absorption carbonyle) est analysé en RMN (CCl_4). Le spectre indique une faible proportion de phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexèn-3 ols-2 endo et exo dans un rapport 40 : 60 (dosé à partir du proton éthylénique H_3 de chaque isomère).

On transforme en éthers méthyliques 80 mg du résidu ci-dessus par une technique précédemment décrite (35). L'huile jaune obtenue est analysée en RMN. Par intégration des signaux méthyles des groupes méthoxy dans le benzène on trouve 91 % d'un mélange 93 : 7 de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexane **13** endo ($\delta_{OCH_3}^{C_6H_6}$ = 192 Hz) et exo ($\delta_{OCH_3}^{C_6H_6}$ = 189 Hz), 1*a* et 2*a*] à côté de 9 % d'un mélange de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexène-3 **18** exo et endo ($\delta_{OCH_3}^{C_6H_6}$ = 196 Hz, les signaux OCH_3 de ces éthers sont confondus dans le benzène, l'analyse des signaux OCH_3 des éthers **13** et **18** est impossible dans CCl_4) (35).

L'autre partie de ce résidu est oxydée par le carbonate d'argent, l'huile obtenue après évaporation du benzène est analysée en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 6 %,

(*) Les deux hydrogènes du méthylène cyclopropanique sont désignés A pour l'hydrogène endo et B pour l'hydrogène exo.

0,60 m à 130 °C, on obtient deux pics dans le rapport ~ 90 : 10 qui sont caractérisés en RMN (CCl_4) comme étant la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **12**, déjà isolée précédemment (1), le phényle étant en *cis* du cyclopropane (voir ci-dessous *d* pour la stéréochimie) et la cétone initiale **1**.

d) Réduction de la cétone **1** *par* $NaBH_4$ *dans la pyridine pure.*

On agite 4 g de $NaBH_4$ (0,105 mole), 80 cm³ de pyridine et 400 mg de cétone **1** ($2,4.10^{-3}$ mole) à température ambiante pendant 7 jours. Après traitement le résidu brut (qui ne présente plus en IR d'absorption carbonyle) est analysé en RMN (CCl_4); le spectre présente une faible proportion de phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ol-2 exo, l'isomère endo n'étant pas visible (établi par comparaison avec les résultats obtenus ci-dessus dans HMPT pur).

Une partie du résidu obtenu est transformée en éthers méthyliques et analysée par RMN : par intégration des signaux méthyles des groupes méthoxy dans le benzène on trouve 81 % d'un mélange 92 : 8 de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexane **13** endo et exo à côté de 19 % de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo [3.1.0]hexène-3 **18** (de stéréochimie largement exo).

L'autre partie de ce mélange est oxydée par le carbonate d'argent. Après évaporation du benzène on obtient une huile jaune qui est analysée en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 0,60 m, 6 % à 130 °C, on obtient deux pics dans le rapport 80 : 20 qui sont caractérisés en RMN (CCl_4) comme étant la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **12**, et la cétone initiale **1**. La stéréochimie de la cétone **12** (H en 4 en *trans* du cyclopropane) a été précisée, après récupération sur plaque de silice HF 254 (éluant éther de pétrole-75 acétate d'éthyle-25), par réduction au lithium dans l'ammoniac liquide selon (41 *c*) comme suit :

— 280 mg ($1,5.10^{-3}$ mole) de cétone **12** sont réduites en 20 mn par 35 mg de lithium (5.10^{-3} mole) dans 60 cm³ d'ammoniac liquide. Après traitement on oxyde le résidu brut par le mélange sulfochromique ((III *b*, *α*) et analyse sur colonne ucon polar 0,60 m, 6 % à 130 °C. Le premier pic (70 %) est caractérisé comme la méthyl-4 phényl-3 cyclopentanone (H benzylique en *trans* du méthyle) précédemment isolée (1) :

RMN : $\delta_{CH_3}^{CCl_4} = 42,5$ Hz, $\delta_{CH_3}^{C_6H_6} = 24,5$ Hz.

IR : $\nu_{CO}^{CCl_4} = 1\,746$ cm^{-1}.

Le 2e pic (30 %) correspond (RMN-CCl_4, $\nu_{CO}^{CCl_4}$) à la cétone initiale **12**.

III. — Synthèse et réduction par les hydrures métalliques des bicyclo[3.1.0]hexanones-2.

1) *Synthèse des bicyclo[3.1.0]hexanones-2.*

a) Phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **12**, *(H en 4 en trans du cyclopropane) :*

Elle a été synthétisée à partir de la phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexèn-3 one-2, **1**, par hydrogénation catalytique en milieu neutre (1). Une autre voie d'accès est également possible par oxydation du phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanol-2, **11** endo [éther méthylique **13** endo preparé selon (35) : $\delta_{OCH_3}^{CCl_4} = 197$ Hz, $\delta_{OCH_3}^{C_6H_6} = 192$ Hz)] obtenu par hydrogénation catalytique du phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexèn-3 ol-2, **10** endo [décrite dans (35)].

Les caractéristiques de la cétone **12** sont décrites dans II.6.*b.α*.

b) Méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 trans (H en 9 en trans du cyclopropane), **17** *:*

α) Synthèse du méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanol-2 trans endo, **15** *(H en 9 trans du cyclopropane).*

On hydrogène 2 g ($8,8.10^{-3}$ mole) de méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 ol-2 endo, **14**, en 5 h 20' dans 520 cm³ de méthanol contenant 5,6 cm³ d'une solution éthanolique de thiourée (8 mg de thiourée dans 1,6 ml d'éthanol) en présence de 2 g de charbon palladié à 10 %. Après filtration et évaporation des solvants on obtient 1,950 g d'une huile jaune qui se solidifie lentement par addition d'éther. On dissout 700 mg de cette huile dans 100 cm³ d'acétone distillée sur $KMnO_4$. Après avoir refroidi à 0 °C on ajoute goutte à goutte du mélange sulfochromique jusqu'à ce que la coloration orange persiste. On décompose alors par quelques gouttes de méthanol puis évapore les solvants. On reprend le résidu obtenu par l'eau puis extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther on obtient 650 mg d'une huile visqueuse ($\nu_{CO}^{CCl_4} = 1\,736$ cm^{-1}). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne ucon polar 0,60 m, 6 % à 170 °C donne un seul pic caractérisé comme étant un mélange *trans-cis* de méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2. En effet la réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide selon (41*c*) (voir II, 6 *d*) conduit à côté de 30 % de produit initial à 70 % d'un mélange 90 : 10 de méthyl-8 benzo-4,5 hydrindanone-2 *trans* et *cis* (dosé en RMN à partir des signaux des pics méthyles dans le tétrachlorure de carbone et le benzène (1) : *trans* $\delta_{CH_3}^{CCl_4} = 44,5$ Hz, $\delta_{CH_3}^{C_6H_6} = 24,0$ Hz; *cis* $\delta_{CCl_4}^{CH_3} = 71,5$ Hz, $\delta_{CH_3}^{C_6H_6} = 46,0$ Hz).

Ainsi l'hydrogénation catalytique du méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindèn-3 ol-3 endo, **14**, conduit à un mélange 90 : 10 de méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanol-2 *trans*-endo, **15**, et *cis*-endo, **16**. Ces proportions ont été vérifiées sur le mélange d'éthers méthyliques correspondants (préparés selon (35) à partir de 250 mg de l'huile précédemment obtenue dans l'hydrogénation catalytique de **14**) par intégration des signaux méthyles des groupes méthoxy en RMN :

Méthoxy-2 méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindane *trans* et *cis* endo	$\delta_{OCH_3}^{CCl_4}$	$\delta_{OCH_3}^{C_6H_6}$
trans endo (H en 9 en *trans* du cyclopropane) ...	197 Hz	193 Hz
cis endo (H en 9 en *cis* du cyclopropane)	191 Hz	187 Hz

La cristallisation d'1 g du mélange 90 : 10 d'alcools *trans*-endo **15**, *cis*-endo **16** dans un mélange éther-éther de pétrole conduit au méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanol-2 *trans*-endo **15**. (Le dérivé méthoxylé correspondant synthétisé selon (35) confirme la pureté : $\delta_{OCH_3}^{CCl_4} = 197$ Hz, $\delta_{OCH_3}^{C_6H_6} = 193$ Hz).

F = 109-110 °C.

Infrarouge :

$\nu_{OH}^{CCl_4}$	Δν	absorption relative (*)
3 627 cm^{-1}		1,1
3 606 cm^{-1}	19 cm^{-1}	1,0

RMN, $CDCl_3$-phényle 4 H : système complexe centré à 425 Hz; CH(OH) : multiplet centré à 280 Hz; OH : variable avec la concentration; 1 H benzylique, 3 méthylènes 6 H, cyclopropane 3 H : massifs étalés de 0 à 210 Hz.

β) Synthèse de la cétone **17** *:*

On oxyde 200 mg (10^{-3} mole) d'alcool **15** endo suivant une technique précédemment citée (II, 3) par 11,4 g de carbonate d'argent (2.10^{-2} équivalent-g) en suspension dans 140 cm³ de benzène anhydre. Après traitement habituel l'analyse du résidu obtenu en chromatographie phase gazeuse sur colonne ucon polar 10 %, 1,20 m à 140 °C donne un seul pic correspondant à la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 *trans* (H en 9 en *trans* du cyclopropane) **17** dont la pureté stéréochimique est déduite de l'absence du dérivé méthoxylé de l'alcool *cis*-endo (voir ci-dessus) dans l'alcool *trans*-endo **15** cristallisé.

IR : $\nu_{CO}^{CCl_4} = 1\,734$ cm^{-1}.

Spectre de masse : M⁺ = 198, formule brute : $C_{14}H_{14}O$.

2) *Réduction par les hydrures métalliques des cétones* **12** *et* **17**.

a) Réduction de la phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexanone-2, **12** *:*

Réduction par $LiAlH_4$ *:*

On réduit la cétone **12** par $LiAlH_4$ suivant la technique générale précédemment citée (II, 1). Après traitement le résidu brut (qui en IR ne présente plus d'absorption carbonyle) est transformé en éthers méthyliques par la technique habituelle (35). L'huile obtenue est analysée par RMN, on trouve ainsi un mélange 90 : 10 de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexane **13** endo (préparé dans II, 1*a*); ($\delta_{OCH_3}^{CCl_4} = 197$ Hz, $\delta_{OCH_3}^{C_6H_6} = 192$ Hz) et exo ($\delta_{OCH_3}^{CCl_4} = 197$ Hz, $\delta_{OCH_3}^{C_6H_6} = 189$ Hz).

Réduction par $NaBH_4$ *dans le méthanol aqueux :*

Après réduction suivant la technique générale précédemment citée (II, 2), le résidu brut (qui ne présente plus en IR d'absorption

(*) Rapport de l'intensité des bandes d'absorption, la bande la moins intense étant prise comme unité.

carbonyle), est transformé en éthers méthyliques. L'analyse en RMN donne un mélange 91 : 9 de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0] hexane **13** endo et exo décrits ci-dessus.

Réduction par $NaBH_4$ *dans HMPT à 6 % d'eau en volume:*

Le résidu brut obtenu par réduction suivant la technique précédemment citée (voir II, 6*b*) est transformé en éthers méthyliques selon (35). L'analyse en RMN donne un mélange 91 : 9 de méthoxy-2 phényl-4 bicyclo[3.1.0]hexane **13** endo et exo, également décrits ci-dessus.

b) Réduction de la méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindanone-2 trans, **17***:*

Réduction par $LiAlH_4$*:*

Après réduction suivant la technique précédemment citée (II, 1) le résidu brut (qui en IR ne présente plus d'absorption carbonyle) est transformé en éthers méthyliques selon (35). L'analyse par RMN des signaux OCH_3 donne un mélange 91 : 9 de méthoxy-2 méthylène-1,8 benzo-4,5 hydrindane *trans*-endo décrit dans (III, 1*b*) ($\delta^{CCl_4}_{OCH_3}$ = 197 Hz, $\delta^{C_6H_6}_{OCH_3}$ = 193 Hz) et *trans*-exo ($\delta^{CCl_4}_{OCH_3}$ = 197 Hz, $\delta^{C_6H_6}_{OCH_3}$ = 189 Hz); l'hydrogène en 9 étant en *trans* du cyclopropane pour les 2 isomères.

Bibliographie.

(1) G. Cueille et R. Fraisse-Jullien, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 749.

(2) Louis Kaplan, J. S. Ritscher, K. E. Wilzbach, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 2881.

(3) E. Farenhorst et A. E. Bickel, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 5911.

(4) D. Bryce-Smith, A. Gilbert et H. C. Longuet-Higgins, *Chem. Communications*, 1967, **1**, 240.

(5) H. Dürr, *Ann. Chim.*, 1968, **711**, 115.

(6) J. W. Wheeler et R. H. Chung, *J. org. Chem.*, 1969, **34**, 1149.

(7) M. Causse-Zoller et R. Fraisse-Jullien, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 430.

(8) M. Fetizon, M. Golfier et J. M. Louis, *Chem. Communications*, 1969, **19**, 1102.

(9) G. Cueille et R. Fraisse-Jullien, *Tetrahedron* (sous presse).

(10 *a*) M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet et R. Zagdoun, *Bull. Soc. chim.*, 1952, p. 1042; — *b*) J. C. Richer et R. Clarke, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 935; — *c*) Voir réf. 6 et réf. citées; — *d*) H. C. Brown et H. M. Hess, *J. org. Chem.*, 1969, **34**, 2206; — *e*) M. Ross-Johnson et Bruce Rickborn, *ibid.*, 1970, **35**, 1041; — *f*) S. W. Staley et F. L. Wiseman Jr., *ibid.*, 1970, **35**, 3868.

(11) M. M. Jean Max Bec et J. Huet, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **270**, 1131.

(12) E. Toromanoff, *Topics in Stereochemistry*, N. L. Allinger et E. L. Eliel ed., Interscience, New York, 1967, vol. 2, p. 157.

(13) N. Gaylord, *Reduction with complex metal hydrides*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956, p. 10.

(14) *a*) J. Normant, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 1967, p. 1046; — *b*) J. Normant, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 791.

(15) W. R. Jackson et A. Zurqiyah, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 5280.

(16) *a*) P. T. Lansbury et R. E. Mac Leay, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **27**, 831; — *b*) D. C. Ayres, D. N. Kirk et R. Sawdaye, *J. chem. Soc.*, 1970, p. 595.

(17) G. Bonavent, M. Causse, M. Guitard et R. Fraisse-Jullien, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2462.

(18) *a*) E. Toromanoff, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, p. 1881; — *b*) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 2457; — *c*) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 708.

(19) Buren R. Ree et J. C. Martin, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 1660.

(20) *a*) S. Winstein et R. Adams, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 838; — *b*) L. Birladeanu, T. Hanafusa et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 2315.

(21) H. Hart et J. M. Sandri, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 320.

(22) H. Hart et P. A. Law, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 2462.

(23) R. Breslow, chapitre 4, p. 233, dans *Molecular rearrangements*, vol. I, P. de Mayo ed., Interscience, New York, 1963.

(24) N. C. Deno, H. G. Richey Jr., J. S. Liu, D. N. Lincoln et J. O. Turner, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 4533.

(25) C. V. Pittman Jr., G. A. Olah, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5123.

(26) L. Birladeanu, T. Hanafusa, B. Johnson et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 2316.

(27) P. von R. Schleyer et G. W. van Dine, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 2321.

(28) H. G. Richey Jr. et J. M. Richey, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 4971.

(29) C. Walling et P. S. Fredricks, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 3326.

(30) D. C. Neckers, A. P. Schaap et J. Hardy, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 1265.

(31) G. A. Russel et L. H. Malkus, *J. amer. chem. Soc.*, **89**, 160.

(32) R. G. Pews et N. D. Ojha, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 5769.

(33) R. Fraisse-Jullien et C. Frejaville, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 2095.

(34) R. T. Gray et H. E. Smith, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4229.

(35) G. Cueille et R. Fraisse-Jullien, *Bull. Soc. chim.* 1972, p. 318.

(36) *a*) M. Cherest, J. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 1968, **18**, 2199; — *b*) M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters*, 1968, **18**, 2205.

(37) M. Hanack et H. Allmendinger, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 1669.

(38) W. G. Dauben et G. H. Berezin, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 468.

(39) S. P. Acharya et H. C. Brown, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 1925.

(40) L. A. Paquette, R. W. Begland et P. C. Storm, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 1971.

(41) *a*) R. Fraisse-Jullien, C. Frejaville et V. Toure, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3725; *b*) 1968, p. 4444; — *c*) C. Frejaville et R. Fraisse-Jullien, 1968, p. 4449.

(42) J. Frei, G. Ganter, D. Kagi, K. Kocsis, H. Miljkovic, A. Siewinski, R. Wenger, K. Schaffner et O. Jeger, *Helv. chim. Acta*, 1966, **49**, 1049.

(43) Calvin, L. Stevens, John J. Beereboom Jr., et K. G. Rutherford, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4590.

(44) W. E. Bachmann et D. G. Thomas, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 94.